# Mitteilungen

über die

# Aether des Metaoxydiphenylamins.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen philosophischen Facultät

der

**Königl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen**

von

**Willy Krüger**

aus Berlin.

Osnabrück 1893.

Buchdruckerei von A. Liesecke.

# Mitteilungen

über die

# Aether des Metaoxydiphenylamins.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen philosophischen Facultät

der

**Königl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen**

von

**Willy Krüger**

aus Berlin.

**Osnabrück 1893.**

Buchdruckerei von A. Liesecke.

Seinen lieben Eltern

in inniger Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0078

# Einleitung.

Vor mehreren Jahren erschien in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Abhandlung der Herren V. Merz und W. Weith[1]) über die Darstellung von Aminen aus Phenolen und Alkoholen. Merz und Weith beobachteten nämlich, dafs β-Naphtol und Chlorzink-Ammoniak beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Reaktion zu einander treten, und dafs infolge der gegenseitigen Einwirkung beider Substanzen ein Gemenge von primärem und sekundärem Naphtylamin resultierte.[2]) Auch Ammoniak[3]) allein schon wirkt auf Naphtol unter Bildung von Naphtylamin ein; stets fand sich aber in dessen Begleitung sekundäres Amin.

Es möge nun an dieser Stelle ein kurzer Rückblick auf den Verlauf der Arbeiten obengenannter Herren in dieser Richtung geworfen werden. Daran anschliefsend sei es mir alsdann gestattet, gleichsam als Einleitung zu jenen Versuchen und Forschungen, welche mir selbst zur Aufgabe dienten, einiger Abhandlungen zn erwähnen, welche sich eng an die Beobachtungen von Merz und Weith reihen, respektive aus ihnen folgern. Zum Schlusse endlich möchte ich speziell und ausführlicher auf die Versuche, welche mit dem Oxydiphenylamin angestellt wurden, eingehen, da für die vorliegende Arbeit gerade dieser Körper das Ausgangsmaterial bildete.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XIV, pag. 2343.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XIII, pag. 1300.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XI, pag. 1589.

Bei den Reaktionsprozessen, welchen Merz und Weith das β-Naphtol unterzogen, erwies sich stets, dafs eine vorwaltende Bildung der sekundären Base eingetreten war.

Auch bei ferneren Versuchen mit Ammoniak allein, also nicht in Gestalt von Chlorzink-Ammoniak, wurde zwar die Amingruppe in das Naphtol eingeführt, doch zeigte sich auch in diesem Falle wiederum als Endprodukt der Reaktion ein Gemenge von primärer und sekundärer Base. Auf Grund dieser Beobachtungen machten es sich Merz und Weith zur Aufgabe, den Versuch anzustellen, ob es trotzdem nicht möglich wäre, durch die Bildung eines Naphtalids diejenige des Dinaphtylamins zu eliminieren, falls sie an Stelle des Ammoniaks ein Säureamid oder den Säureamiden ähnliche Körper auf das Naphtol einwirken liefsen, welche ja dann in erster Linie ein primäres Amin liefern mufsten. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nur teilweise, wie die Versuche von Calm zeigten. Bei einer diesbezüglichen Einwirkung von überschüssigem Ammoniumacetat an Stelle des Ammoniaks oder Chlorzink-Ammoniaks auf die Naphtole würden zwar in reichlichem Mafse die primären Naphtylamine erhalten, stets aber noch im Vereine mit mehr oder weniger beträchtlichen Mengen von Dinaphtylaminen, Acetnaphtalid etc. Auch durch Acetamid allein oder zusammen mit Essigsäure wurden bei der Einwirkung auf die Naphtole keine besseren Resultate erzielt, während Chlorzink sogar gröfstenteils Dinaphtylamin erzeugte.

Andererseits fand Benz, dafs durch längeres Erhitzen mit wasserhaltigem Chlorcalcium-Ammoniak die Naphtole sich hauptsächlich in primäres Amin verwandeln und nur geringe Nebenbildung der sekundären Basen hierbei stattfindet, wohingegen umgekehrt bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalcium namentlich sekundäres Amin erhalten wird.

Den Versuchen von Benz schlossen sich diejenigen E. Friedländers an, welcher seinerseits das Verhalten der Naphtole zu Chlorcalcium-Anilin und Chlorcalcium-Toluidin erforschte. Aus α-Naphtol erhielt dieser Phenyl-α-Naphtyl-

amin und p-Tolyl-α-Naphtylamin. Während aber diese Körper nur in geringer Menge entstanden, zeigte sich das β-Naphtol für diesen Prozefs bedeutend geeigneter.

In engster Beziehung zu letzteren Versuchen stellte Dr. Walder fest, dafs auch β-Dinaphtol, welches Dianin[1]) zuerst durch Erhitzen von β-Naphtol mit Eisenchlorid verhältnismäfsig leicht erhielt, durch Chlorzink-Anilin in Reaktion gezogen wurde, wennschon viel schwieriger als das einfache Naphtol.

In der Folge wurden alsdann bei Phenol ebenfalls Condensationsversuche mittelst Chlorzink-Anilin etc. von C. Buch gemacht, und in der That resultierte als schön kristallisierendes Condensationsprodukt das bekannte Diphenylamin.

Waren nun, wie wir eben gesehen haben, einfache Phenole unter Einflufs wasserentziehender Mittel und gleichzeitiger Umwandlung in Aminbasen einer Condensation fähig, was lag da wohl näher als der Gedanke, auch die mehrwertigen Phenole diesem Prozesse zu unterwerfen. Mufsten ja doch aus den mehrwertigen Hydroxylverbindungen des Benzols zahlreiche Derivate entstehen, in welchen Aminbasen verschiedenster Art stellenweise oder ganz die Hydroxyle vertreten.

Somit gelangen wir zu den Condensationsversuchen, welche Calm mit dem Resorcin und Hydrochinon anstellte, indem er beide Körper in die entsprechenden Aminbasen zweier condensierter durch die Imidogruppe verbundener Benzolreste überführte.[2]) Hierbei scheinen durch Chlorzink-Anilin schliefslich beide Hydroxylgruppen substituiert zu

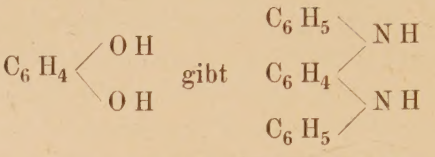
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. VI, pag. 1252. Dianin läfst Eisenchlorid auf die wässerige Lösung der isomeren Naphtole einwirken, wodurch ersteres zu Eisenchlorür reduziert wird, bis auf 2 Moleküle Naphtol 1 Molekül des Chlorids verbraucht ist. Die Flüssigkeit färbt sich dann rosarot und nach kurzer Zeit scheidet sich ein fester Körper aus, in dem folgende Reaktion vor sich geht:

$$2\,C_{10}H_8O \text{ minus } H_2 = C_{20}H_{14}O_2.$$

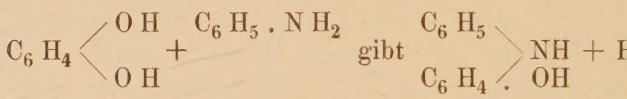
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVI, pag. 2786.

werden, so dafs sich Derivate von der Constitution der Diamine bilden.



Näheres konnte Calm darüber nicht ermitteln, weil durch die harzigen Nebenprodukte, welche sich bei den Prozessen in grofser Menge bilden, eine genügende Reinigung der Substanz verhindert wurde.

Chlorcalcium-Anilin hingegen liefert einfaches Oxydiphenylamin, in welchem, je nachdem die Stellung der beiden Hydroxylgruppen durch das Resorcin oder Hydrochinon bedingt war, die eintretende Imidogruppe die Meta- oder Parastellung zum Hydroxyl einnimmt.



Das Monamin stellt also das intermediäre Produkt dar, während als Endprodukt der Reaktion ein Diamin auftritt.

Welch wichtige Rolle das Diphenylamin in der Farbenindustrie spielt, ist wohl zur Genüge bekannt, und kann man sicher annehmen, dafs auch das Oxydiphenylamin in der Reihe der Leukobasen neben dem Diphenylamin einen diesem ebenbürtigen Platz bald einnehmen wird.

Demgemäfs ist das Oxydiphenylamin in letzter Zeit der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden, von denen hier kurz nur einige Erwähnung finden mögen; denn ein Ausbreiten über diese Arbeiten würde für diese Abhandlung entschieden zu weit führen.

Bernthsen, Versuche zur Überführung des Oxydiphenylaminin Hydro-γ-Thiodiphenylamin[1]). Vergl. seine Abhandlung zur Kenntnis des Methylenblau

[1]) Diese Versuche basieren auf den Untersuchungen über die Einführung von Amidgruppen in Thiodiphenylamin und hinzutretender Entziehung zweier Alkoholradicale unter Bildung von Farbstoffen.

und verwandter Farbstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVII, pag. 2861[b].

Kohler, Versuche über die Bildung von m-Oxynitrosodiphenylamin. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXI, pag. 908[a].

Heumann und Rey, Abhandlung über die Einwirkung von m-Oxydiphenylamin auf Benzotrichlorid.[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXII, pag. 3004[b].

Darstellungen der Sulfosäuren aetherificierter Oxydiphenylbasen, Jahresbericht der chem. Technologie 1880.

Einwirkung von Nitrosodimethyl-Nitrosodiaethylanilin. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXIII, pag. 220[c], resp. die Einwirkuug der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf m-Oxydiphenylamin bezugs der Erhaltung schwarzer Farbstoffe. Jahresbericht d. chem. Technologie 1890, pag. 656 und 657.

Abhandlungen über die Farbstoffe, die aus m-Oxydiphenylamin mit Nitroso-diaethylanilin resultieren. Jahresbericht d. chem. Technologie 1890, pag. 1060, 1070, 1102, 1106, 1265.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Einwirkung von m-Oxydiphenylamin auf Phtalsäure.[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXI, pag. 920[c].

Den Schlufs der Einleitung mögen nun die Arbeiten von Calm und anderen Herren über das Oxydiphenylamin

[1]) Sich den Arbeiten O. Döbners über die Benzoïne aus Benzotrichlorid und Phenolen, sowie über das Rodamin anschliefsend, erzeugten Heumann und Rey unter anderem auch aus m-Oxydiphenylamin mit Benzotrichlorid einen schönen violetten Farbstoff. Sie glauben zweifelsohne annehmen zu können, dafs dieser Körper als ein Diphenylrosamin aufzufassen ist.

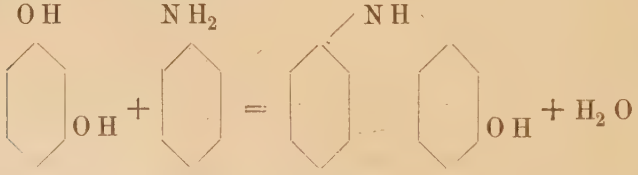
[2]) Bei den Versuchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh, ein neues Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleins wurde unter anderem m-Oxydiphenylamin mit Phtalsäureanhydrid erhitzt und als Reaktionsprodukt ein symetrisches Diphenylrhodamin erzielt. D. P. 45263 vom Februar 1888, Zusatz zum Patent 44002 vom 13. November 1887. Kl. 2. L.

bilden, und will ich hierbei auch Abhandlungen berücksichtigen, deren Studium ich unumgänglich bei meinen, in dem folgenden experimentellen Abschnitte mitgeteilten Versuchen für nötig hielt.

### Darstellung des m-Oxydiphenylamin nach A. Calm.[1])

Läfst man Resorcin und Anilin unter bestimmten Verhältnissen und in entsprechender Gewichtsmenge auf einander einwirken, so wird als Endprodukt der Reaktion ein Substitutionskörper erhalten, in welchem zwei Benzolkerne durch die zweiwertige Imidgruppe $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N.H$ verbunden sind, während wir einen Wasserstoff des einen Benzolrestes durch die Hydroxylgruppe vertreten sehen und zwar derart, dafs letztere zur Imidgruppe die Metastellung einnimmt, diese Metastellung mufs ja unbedingt auftreten, weil im Resorcin schon die Hydroxyle diese Lagerung zeigen, und eben dieses Resorcin mit Anilin unter Wasseraustritt zu einem Oxydiphenylamin condensiert wird.

Die Reaktion wird demnach folgendermafsen vor sich gehen:




Resorcin Anilin

Calm wandte zur Darstellung dieses oxydierten Diphenylamins zwei Methoden an, indem er Resorcin und Anilin für sich, andererseits dagegen bei Gegenwart von Chlorcalcium längere Zeit auf einander einwirken liefs. Da mir nun im Anschlufs an Calm's Arbeiten durch Herrn Professor Dr. Otto Fischer die Aufgabe zu teil wurde, nähere Forschungen über die Aether und zwar speziell den Aethylaether

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 16, pag. 2786.

und Aethylenaether obigen Amins anzustellen, so versuchte auch ich, dieses Ausgangsprodukt zu gewinnen.[1])

Eng schlofs ich mich bei der Herstellung des m-Oxydiphenylamins den Methoden von Calm an und erhitzte wie er, entsprechend den Molekularformeln, 10 g Resorcin und ca. 33 g Anilin nach Zusatz von 20 g Chlorcalcium im Schiefsofen auf 300° C. Eine weitere Probe machte ich mit Resorcin und Anilin allein, ohne Zusatz von Calciumchlorid, welche ich ebenfalls derselben Temperatur längere Zeit aussetzte. Nach zwölfstündigem gegenseitigen Einwirken der Substanzen bestand der Inhalt der zugeschmolzenen Rohre im ersten Falle, genau wie bei Calm, aus einer rotbraunen kristallenen Masse, während bei der zweiten Methode eine rotbraune zähe Flüssigkeit erzielt wurde. Irgend welcher Druck war nach längerem Abkühlen in den Röhren nicht vorhanden.

Durch überhitzten Wasserdampf wurde alsdann aus den beiden Reaktionsprodukten das etwa noch unzersetzte Anilin möglichst entfernt, das Condensationsprodukt in Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat schliefslich durch Alkali und Natriumacetatlösung zersetzt, genau wie es Calm beschrieben hat. Auch ich erhielt so schwach rötlich gefärbte Blättchen, welche ich zur Entfernung des etwa noch anhaftenden Farbstoffes mit Sodalösung kochte, wobei das reine Oxydiphenylamin gelöst wurde. Auf einem Filter abgesaugt, blieben die Verunreinigungen zum gröfsten Teile zurück, während aus dem Filtrat die Base selbst auskristallisierte. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol und Reinigen der Substanz erhielt ich genau wie Calm weifse, perlmutterglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei $81,_5^0$ lag.

Als Imido- wie auch Oxykörper löst sich das Oxydiphenylamin sowohl in Säuren als auch in Alkali unter Bildung von Salzen resp. Phenylaten.

In Holzgeist, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und in vielem heifsen Wasser ist es löslich, nur wenig gelöst wird es jedoch durch Ligroïn.

---

[1]) Späterhin notwendig gewordene Mengen bezog ich von Dr. Bender und Hobens in München.

Wie Calm stellte auch ich das Kalium- bezw. Natriumsalz des Amins dar durch Lösen von m-Oxydiphenylamin in Kali- resp. Natronlauge. Es scheint hierbei leicht eine Zersetzung des Amins einzutreten; denn die Lösung färbt sich selbst in der Kälte leicht braun, und es entwickelt sich dabei, wie auch Calm konstatierte, ein eigentümlicher isonitrilartiger Geruch.

Interessant sind vielleicht auf diesem Gebiete noch die Arbeiten von H. Limpricht,[1]) deren Resultat er in seinen Forschungen über das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsprodukten der Oxybenzoësäure bei höherer Temperatur in den Berichten niederlegte.

Limpricht zeigt in seiner Abhandlung, dafs die Reaktionen, welche beim Erhitzen von Oxybenzoësäuren mit Anilin statthaben, ebenfalls auch bei anderen Säuren ähnlicher Constitution eintreten, und dafs ferner nicht allein Anilin, sondern auch andere aromatische Basen auf die aromatischen Säuren unter Condensationseffekten einwirken. Auch er sagt, dafs hier ein grofses Gebiet für die Forschung vorliege, weist aber in seinen Mitteilungen nur die Reaktionen nach, ohne auf die Untersuchung der entstehenden Verbindungen näher einzugehen.

Limprichts Versuche basieren und schliefsen sich eng den Arbeiten von Hübner und Mensching über die Bildung von Salicylsäureanilid beim Erhitzen von Salicylsäure und Anilin,[2]) welch letzteres Anilid auch Wanstrat[3]) durch Erwärmen von Salicylsäure und Anilin mit Phosphorchlorür erhielt, und den Versuchen von Kupferberg[4]) an, welcher nach der Methode von Wanstrat die Anilide der o-m-p-Oxybenzoësäure darstellte.

Auch Limpricht erhielt durch Erhitzen von Anilin mit Oxybenzoësäure ein Gemisch von Anilin, Phenol und Salicylsäureanilid; fand aber, dafs die substituierten Oxybenzoësäuren, mit Anilin erhitzt, keine Anilide bildeten,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXII, pag. 2909.
[2]) Ann. d. chem. Pharm. 210, 341.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. VI, pag. 336.
[4]) Journal für prakt. Chemie [2] 16, 422.

sondern dafs hierbei eine tiefergehende Zersetzung unter Entstehen von Kohlensäure und Ammoniak eintrat.

Blieb es nun, wie er durch Versuche ermittelte, bei den nicht substituierten Oxybenzoësäuren ganz ohne Einflufs, ob allein Anilin oder ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin darauf einwirkten, so verhielten sich die substituierten Oxybenzoësäuren ganz anders. Selbst nach längerem Erhitzen von reiner Amidosalicylsäure [1]) mit Anilin im Ölbade auf 200° bis 210° C. trat keine wesentliche Reaktion ein. Wurde dagegen die Amidosalicylsäure mit salzsaurem Anilin und nur wenig reinem Anilin auf gleiche Weise behandelt, so trat unter reichlicher Bildung von Ammoniumcarbonat nach etwa 4 Stunden eine vollkommene Zersetzung der Amidosalicylsäure ein. Die Gegenwart von Salzsäure mufste also offenbar die Reaktion begünstigen, und Limpricht verwandte daher zu den folgenden Versuchen direkt die salzsaure Amidosalicylsäure. Letztere ergab mit 2 Molekülen Anilin erhitzt unter Entwickelung von Ammoniumcarbonat und Abspaltung der Carboxylgruppe ein Oxydiphenylamin,[2]) welches Limpricht als Phenylimid-Phenol bezeichnete.

Die Reaktion fand nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ |\\ COOH\\ |\\ NH_2, HCl\end{cases} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\ NH\end{cases}C_6H_5 + C_6H_5NH_2, HCl + CO_2 + NH_3.$$

Phenylimid-Phenol.

Bei letzterem Prozesse trat aber eine teilweise Umsetzung des entstandenen Phenylimid-Phenol durch Anilin zu Diphenylimid-Phenylen ein, wie sich aus der untenstehenden zweiten Gleichung ergiebt:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ NH{-}C_6H_5\end{cases} + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\ NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

Diphenylimid-Phenylen.

---

[1]) Über die Bildung der Amidosalicylsäure vide Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXII, pag. 2908.

[2]) Es ist dieses das p-Oxydiphenylamin, wie auch der Schmelzpunkt bei 70° anzeigt

Dieses Nebenprodukt konnte jedoch leicht von dem Phenylimid-Phenol getrennt werden, indem durch kalten Weingeist letzterer Körper leicht gelöst und Diphenylimid-Phenylen nur durch heifsen absoluten Alkohol in Lösung gebracht wird.

Limpricht beschreibt dann weiter einige Reaktionen, welche das Phenylimid-Phenol, wie er das Oxydiphenylamin nennt, mit Natronlauge, Salpetersäure, Jodaethyl[1]) eingeht, ohne sich dagegen mit den Reaktionsprodukten näher zu befassen.

Auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. beschäftigte sich neuerdings mit Herstellungsweisen für das Oxydiphenylamin und führt die Beschreibung in einer Abhandlung über das Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin, bezw. m-Oxydiphenyltolylamin näher aus.[2]) Nach diesem neuen Verfahren werden das m-Oxydiphenylamin und seine Homologen nicht mehr durch Condensation von Resorcin mit Anilin und Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium, sondern durch Condensation des m-Amidophenols mit den entsprechenden primären Aminen erhalten, wobei die oben erwähnten Condensationsmittel vollkommen wegfallen. Es genügt, wie in der Abhandlung nachgewiesen wird, das Chlorhydrat des m-Amidophenols mit Anilin, Toluidin, Xylidin etc. oder die Chlorhydrate letzterer Basen mit m-Amidophenol zu erhitzen. So z. B. wurde m-Oxydiphenylamin in der Weise gewonnen, dafs salzsaures m-Amidophenol mit Anilin oder salzsaures Anilin mit m-Amidophenol 8 Stunden lang im Autoclavem auf 210° bis 215° C. erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt laugte man mit Wasser aus, übersättigte es mit Natronlauge und trieb mit Wasserdämpfen etwa noch vorhandenes Anilin ab. Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung wurde die Base alsdann durch Essigsäure gefällt, zur Reinigung in

[1]) Er scheint mithin schon damals zu dem Aethylaether des Oxydiphenylamin gelangt zu sein.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII, pag. 314c. D. P. 46869 vom 3. März 1888, Kl. 22.

bekannter Weise in Salzsäure aufgenommen, mit Natriumacetat gefällt, mit überhitztem Wasserdampfe destilliert und nun kristallisiert.

Betreffs der weiteren Eigenschaften des m-Oxydiphenylamins und seines Verhaltens zu Säuren etc. glaube ich wohl auf die Mitteilungen Calms[1]) verweisen zu dürfen.

Da nun, um auf meine in dieser Abhandlung niedergelegten Versuche überzugehen, das m-Oxydiphenylamin einerseits durch seine Hydroxylgruppe als Phenol, anderseits durch die $NH\langle$ gruppe als Imid charakterisiert wird, so ist ersichtlich, dafs man Aether- und Imidoderivate desselben herzustellen vermag. Nach den bekannten Synthesen läfst man zur Bildung der Aether ein Jod- oder Bromalkyl auf das Kalium- oder Natriumphenylat des Amins einwirken, wodurch der Hydroxylwasserstoff durch Alkoholradikale vertreten wird, z. B.:

$$NH\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OK\end{matrix} + XBr = NH\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.O.X\end{matrix} + KBr.$$

Aber auch der Imidwasserstoff kann durch Säureradikale, durch die Nitrosogruppe und durch Alkoholreste etc. ersetzt werden, indem ein Säureanhydrid oder Säurechlorid, salpetrige Säure oder ein Halogenalkyl auf ihn einwirkt. Z. B.:

$$H-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3.CO\\ \rangle O\\ CH_3CO\end{matrix} = CH_3.CO-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + CH_3CO.OH$$

$$H-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + HCl$$

$$H-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + HNO_2 = NO-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + H_2O$$

$$H-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + CH_3J = CH_3-N\begin{matrix}R\\ \langle\\ r.OH\end{matrix} + HJ$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVI, pag. 2786.

Schliefslich können selbst noch die Wasserstoffe der condensierten Benzolkerne ganz oder teilweise auf die mannigfachste Art und Weise vertreten werden, und es entsteht eine grofse Reihe neuer Verbindungen, welche alle dem Oxydiphenylamin ihren Ursprung verdanken und deren einige durch diese Abhandlung Erwähnung finden mögen.

Die Versuche, welche in dem anschliefsenden experimentellen Teile folgen, wurden auf Veranlassung und unter persönlicher Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer angestellt, und möge mir hier erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen auszusprechen, welches er sowohl mir wie meiner Arbeit jeder Zeit entgegenbrachte.

# Experimenteller Teil.

Nachdem in dem vorhergehenden Teile dieser Abhandlung die Aetherbildungen der aromatischen Hydroxyl-Verbindungen wie auch die Eigenschaften sekundärer Phenylamine einer kurzen Betrachtung unterzogen wurden, sollen nun in dem folgenden Abschnitte Versuche von mir mitgeteilt werden, die auf der speziellen Aetherifizierung des m-Oxydiphenylamins und der Bildung von Derivaten der hergestellten Aether basieren.

### m-Oxydiphenylaminaethylaether.

Der Hydroxylwasserstoff eines Phenols kann, wie wir oben eines weiteren erörterten, leicht durch Metalle, durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden. Läfst man dem entsprechend im Oxydiphenylamin, welches ja seiner Constitution nach eine Hydroxylgruppe aufzuweisen hat und mithin als ein Phenol zu bezeichnen ist, den in Betracht kommenden Wasserstoff durch das Radical des Aethylalkohols „Aethyl"-$C_2H_5$ vertreten, so wird notwendiger Weise als Resultat sich die Bildung eines Oxydiphenylaminaethylaethers ergeben:

$$C_6H_5\diagup NH\diagdown C_6H_4\cdot O{-}H \qquad C_6H_5\diagup NH\diagdown C_6H_4\cdot O{-}C_2H_5$$

Da nun diese Alkoholaether durch Einwirkung der Halogenalkyle auf die Salze der Phenole entstehen, stellte ich mir zuerst das Kaliumphenylat obigen Amins her, indem

ich das Amin selbst mit der entsprechend berechneten Menge Aetzkali in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler eine halbe Stunde kochte und hierauf den Alkohol zum gröfsten Teile wieder abdestillierte. Beim Erkalten der zurückgebliebenen Lösung schieden sich weifse, seidenglänzende, grofse Blättchen des Kaliumphenylates aus, und das Ganze erstarrte alsbald zu einem dicken Krystallbrei. Um etwa noch unzersetztes Oxydiphenylamin resp. Aetzkali zu beseitigen, brachte ich obiges Reaktionsprodukt auf ein Filter und wusch es dort einigemal mit verdünntem Alkohole, dann mit Aether aus, wodurch alles überschüssige Alkali und Amin entfernt wurde.

Das reine, getrocknete Phenylat zeigte seinen Schmelzpunkt bei 85° Cels. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wie auch in Holzgeist; leider besitzt es aber eine schnelle Zersetzbarkeit unter Bildung von Verharzungsprodukten, indem es bei Luftzutritt in kurzer Zeit gebräunt wird und schliefslich vollkommen verharzt.

Auch schon bei der Einwirkung des Aetzkali auf das Amin in der alkoholischen Lösung tritt obige Bräunung zu Tage, und habe ich die Beobachtung gemacht, dafs eine Verfärbung der Flüssigkeit mehr oder weniger vermieden wird, wenn man sich des Holzgeistes als Lösungsmittel an Stelle des gewöhnlichen Alkoholes bedient.

Die Ausbeute an Phenylat war nahezu quantitativ.

Zur weiteren Bildung des Aethers selbst löste ich hierauf das Phenylat in Holzgeist, brachte die Lösung unter einen Rückflufskühler, versetzte sie mit der molekularberechneten Menge Bromaethyl[1]) und erwärmte das Ganze schliefslich im Wasserbade auf 50° bis 60° Cels. Da nun das Bromaethyl leicht oder doch verhältnifsmäfsig leicht sich ver-

[1]) Die Reaktion des Bromaethyls auf das Phenylat erfolgt, wenn auch langsamer, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man das Gemenge in der alkoholischen Lösung von Zeit zu Zeit schüttelt. Es beginnt dann nach wenig Minuten eine langsame Abscheidung von Jodkalium, welche die chemische Umsetzung anzeigt.

flüchtigt, ist es ratsam, eine ausgiebige Kühlvorrichtung zu verwenden und womöglich unter Druck [1]) zu arbeiten.

Nach einiger Zeit schieden sich aus der ursprünglich klaren Lösung weifse Kryställchen ab, die sich später als Bromkalium erwiesen und am Schlusse der Reaktion von der alkoholischen Lösung abgesaugt wurden. Den Prozefs selbst setzte ich ca. 2 Stunden fort und konnte nun wohl annehmen, dafs die Bildung des neuen Aethers beendet sei.

Die von dem abgeschiedenen Bromkalium filtrierte Lösung wurde alsbald eingedampft, und es schied sich beim Erkalten eine braungefärbte kristalline Masse aus, welche ohne Zweifel aus einem Gemenge von m-Oxydiphenylaminaethylaether, unverändertem m-Oxydiphenylamin und harzigen bei dem Reaktionsprozefs entstandenen Verunreinigungen sich zusammensetzte. Auch etwas durch den Alkohol gelöstes Bromkali mochte sich in dem Magma vorfinden. Weiter dampfte ich dies Gemenge ein und zwar bis zur Trockne, wobei sich mit dem Alkohol das noch unveränderte überschüssige Aethylbromid verflüchtigte, während ein bräunliches, dickflüssiges Magma zurückblieb, das beim Erkalten bald fest wurde.

Um aus diesem Rückstand den Aether rein zu gewinnen, zerkleinerte ich denselben im Mörser, versetzte mit Wasser und etwas Natronlauge und schüttelte ihn einige Zeit kräftig mit der Flüssigkeit durcheinander. Das noch etwa vorhandene m-Oxydiphenylamin sowie Bromkaliumsalz mufste ja dabei in Lösung gehen, und in der That gewann ich nach einer Filtration in der wässerigen Lösung auf Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen Reaktion kleine Mengen des ursprünglichen Amins wieder. Letztere waren durch das Bromaethyl nicht verändert worden oder entstanden durch Rückbildung aus dem vielleicht unbeständigen Aether, das

[1]) Man verschliefst zu diesem Zwecke die obere Mündung eines möglichst langen Rückflufskühlers mittelst eines durchbohrten Stopfens, in welchen man ein doppelt gebogenes Glasrohr einfügt, dessen längerer Schenkel in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs hinabreicht.

Wasser hatte sie als Phenylat gelöst und schliefslich wurde durch die Salzsäure unter Zersetzung des Phenylats die Rückbildung der Aminbase erzielt.

Sollte meine Annahme, dafs sich durch Einwirkung von Alkylbromid auf das Kaliumsalz des m-Oxydiphenylamins ein Aether bilden müsse, keine irrige sein, so konnte eben dieser Aether nur den Rückstand des mit Wasser und Alkali ausgezogenen und mit Wasser mehrfach ausgewaschenen Magmas ausmachen.

Mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wurden aus dem Rückstande schöne farblose Kristalle in Form rhombischer Säulen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 64° Cels. eintrat.

Angestellte Analysen erzielten folgende Resultate:

I. 0,190 gr Substanz lieferten 0,5548 gr. $CO_2$ und 0,1222 gr $H_2O$.

II. 0,1184 gr Substanz gaben ferner bei 768 mm Bar. und 16° Cels. 12,4 ccm N.

III. 0,2065 gr Substanz schliefslich enthielten bei 766 mm Bar. und 16° Cels. 12,0 ccm. N.

| Berechnet für | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5$ | I | II | III |
| C = 78,87% | 78,4 | — | — |
| H = 7,04% | 7,031 | — | — |
| N = 6,57% | — | 6,68 | 6,83. |

Mithin war ich in der That zu dem Aethylaether des m-Oxydiphenylamins gelangt, welcher ja auch nach der Formel

$$C_6H_5 \overset{NH}{\diagup\!\!\diagdown} C_6H_4 . O—K + C_2H_5Br = C_6H_5 \overset{NH}{\diagup\!\!\diagdown} C_6H_4 . O . C_2H_5 + KBr$$

erhalten werden mufste.

Denselben Aether versuchte ich zu gewinnen, indem ich das Kaliumphenylat des Amins, gelöst in etwas Methylalkohol, mit Bromaethyl in einem Schmelzrohre auf 100° während 12 Stunden im Schiefsofen erhitzte. Es trat hierbei

aber eine derartige Verharzung des Materiales ein, dafs ich diese Gewinnungsweise des Aethers vollkommen aufgab.

Überhaupt scheinen die Aetherverbindungen des Oxydiphenylamins und ihre Derivate ziemlich unbeständig zu sein und wird, wie wir auch später sehen werden, ihre Darstellung durch Entstehen verharzender Nebenprodukte sehr unangenehm beeinflufst.

Um nun einige Eigenschaften des Aethylaethers anzuführen, will ich hier erwähnen, dafs der reine Körper sich in heifsem Alkohol und Holzgeist löst, leicht löslich in gewöhnlichem Aether und Benzol ist; äufserst schwer aber durch Petrolaether gelöst wird.

Auch Eisessig bringt ihn zur Lösung, desgleichen Salzsäure und zwar letztere unter Bildung des nachfolgenden salzsauren Salzes. Versetzt man diese Lösung mit Kalilauge, so scheiden sich manchmal unter Erwärmung blaugefärbte harzige Flocken aus und das Filtrat selbst bläut sich. Diese Flocken erwiesen sich als die Base, welche bei dem Prozefs durch entstandene geringe Farbstoffmengen verunreinigt worden war.

In Schwefelsäure löst sich ferner der Körper mit rötlicher Farbe. Schon bei schwachem Erwärmen tritt aber eine Braunfärbung ein. In concentrierter Salpetersäure entsteht ein brauner Niederschlag. In Königswasser ist der Aether mit schmutzig-grünlicher Farbe löslich.

Auch in heifsen Alkalilaugen löst sich derselbe etwas. Nach längerem Stehen tritt hierbei Blaufärbung ein, und es scheiden sich schmutzig-blaue Flocken ab.

Durch Eisenchloridlösung wurden aus der alkoholischen Salzsäurelösung des Aethers grüne kristallinische Massen abgeschieden, welche sich jedoch bald braun färben. Diese Farbenveränderung wird durch Erwärmen beschleunigt.

Höchst wahrscheinlich derselbe braune Niederschlag wurde durch Chromsäurelösung und andere Oxydationsmittel erzielt.

Löst man den Aether in Alkohol und fügt alkoholische Pikrinsäurelösung hinzu, so kristallisieren bald schöne lange, hellgelbe Nadeln aus, welche jedenfalls das Pikrinat darstellen.

Mit Benzotrichlorid und Chlorzink gibt der Aether eine dunkelgrüne Schmelze.

Schlieſslich stellte ich noch die Indaminreaktion mit Nitrosoanilin an. Der Aether wurde hierzu in Eisessig gelöst, Nitrosoanilin hinzugesetzt und das Ganze gekocht. Die ursprünglich grüne Lösung wurde dabei allmählich braun und färbte sich auf Zusatz von Salzsäure und nach abermaligem Kochen schmutzig-violett.

## Das salzsaure Salz des m-Oxydiphenylaminaethylaethers.

Auch diesen Körper suchte ich zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde der Aethylaether des Amins in absolutem Aether gelöst und alkoholische Salzsäure tropfenweise unter regem Umschütteln und Kühlen[1]) zugesetzt, worauf sich alsbald eine weiſse Kristallmasse abschied. Der kristalline Niederschlag wurde schnell abfiltriert, mit Aether ausgewaschen, getrocknet und hatte seinen Schmelzpunkt bei 160° Cels.

Eine Chlorbestimmung nach der Carius'schen Methode mit Salpetersäure und Silbernitrat im eingeschlossenen Rohre ergab folgendes Resultat:

Aus 0,1078 gr angewendeter Substanz erhielt ich 0,0657 gr Ag Cl.

| Berechnet auf | Gefunden |
|---|---|
| $C_6H_5 \diagup NH \diagup \begin{matrix} HCl \\ C_6H_4 . OH \end{matrix}$ | |
| $Cl = 15.203\,\%$ | $Cl = 15{,}06\,\%$. |

Die Analyse führt mithin zu der angegebenen Formel des salzsauren Salzes

$$C_6H_5 \diagup NH \diagup \begin{matrix} HCl \\ C_6H_4 . O . C_2H_5 \end{matrix}$$

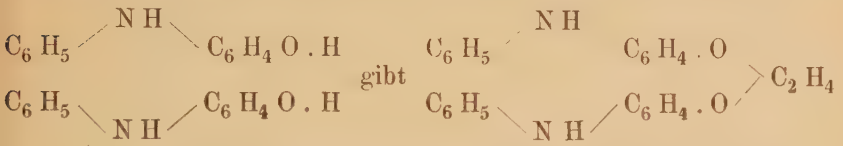
[1]) Unterläſst man das Kühlen, so bilden sich bei diesem Prozesse leicht Zersetzungsprodukte.

Mit Wasser zersetzt sich das Salz sofort unter Rückbildung der Base.

### m-Oxydiphenylaminaethylenaether.

Ähnlich wie zu dem Aethylaether kann man auch zu dem Aethylenaether des Amins gelangen, wenn an Stelle der Alkylgruppe die Alkylengruppe den extraradicalen Wasserstoff verdrängt.

Mithin müssen durch die 2-wertige Alkylgruppe „$C_2H_4$“ zwei Moleküle des Oxydiphenylamins zu einem Aether verbunden werden.



Genau der Darstellungsweise des Aethylaethers folgend, suchte ich auch den Aethylenaether zu erhalten, doch waren die erzielten Resultate sehr ungünstig. Wohl schied sich bei der diesbezüglichen Einwirkung von Aethylenbromid auf das Kaliumphenylat des Amins eine hinreichende Menge Bromkalium ab; nach dem Verdunsten des Alkohols, welcher auch diesmal als Lösungsmittel diente, enthielt jedoch der Rückstand selbst nach 12stündigem Einwirken des Alkylenbromides [1]) zum gröfsten Teile unverändertes Oxydiphenylamin.

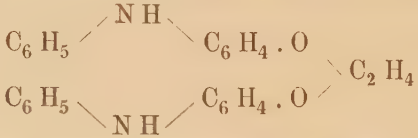
Der Aethylenaether scheint demnach noch unbeständiger und leichter zersetzbar zu sein, als der Aethylaether des Amins, und alle Versuche, denselben in grofser Menge herzustellen, mifslangen.

Schliefslich erhielt ich den Körper, wenngleich in derartig geringer Menge, dafs dieselbe kaum zur Weiterverarbeitung genügte, als ich das Kaliumphenylat des Oxydiphenylamins, gelöst in ein wenig Methylalkohol, mit einem

[1]) Auch hier wurde mit langem Rückflufskühler und unter Druck gearbeitet.

kleinen Überschufs von Bromaethylen in ein Rohr einschlofs und alsdann 6 Stunden lang im Schiefsofen auf 150° bis 160° Cels. erhitzte. Nach dem Abkühlen befand sich im Rohre eine körnige braungefärbte Masse und eine ebenso gefärbte Lösung. Dieses Produkt brachte ich in eine Glasschale und verdampfte den Holzgeist auf dem Wasserbade, wodurch auch das überschüssige Aethylenbromid entfernt wurde. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einem festen Kristallprodukte, wurde in Wasser eingetragen, nach Zusatz von etwas Natronlauge auf einem Filter abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen.

In Lösung mufste hierbei wiederum das noch unveränderte m-Oxydiphenylamin als Phenylat[1]) gehen und auch das bei dem Prozesse entstandene Bromkalium wurde beseitigt, während der Aether als Niederschlag auf dem Filter zurückblieb. Nur äufserst gering war dieser Rückstand. Er wurde getrocknet, in Alkohol gelöst und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkristallisiert. Schliefslich wurden lange farblose Nadeln erhalten, welche bei 139° Cels. schmolzen. Die Analyse bestätigte allerdings die Formel:



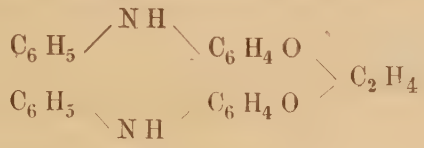
I. 0,2361 gr Substanz lieferten 0,6802 gr $CO_2$ und 0,1346 gr. $H_2O$.

II. 0,2428 gr Substanz geben 0,7012 gr $CO_2$ und 0,1296 gr $H_2O$.

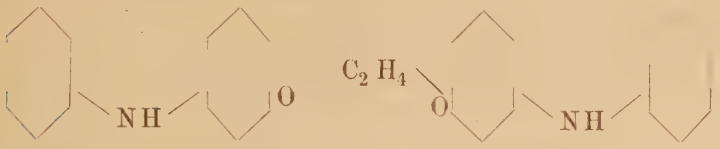
| Berechnet für den Aethylenaether | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|
| C = 78,78% | 78,57% | 78,76% |
| H = 6,06% | 6,33% | 5,93% |

[1]) Durch Salzsäure wurde das Phenylat später wieder ersetzt und der leider gröfste Teil des bei obigem Prozesse verwendeten Amins zurückerhalten, welches Ergebnis allein schon für die Unbeständigkeit des Aethylenaethers sprach, wie ich auch aus späteren Versuchen von Derivatbildungen ersehen mufste.

Zwei Stickstoffbestimmungen mifslangen bei diesem Körper leider gänzlich, so dafs ich bei der geringen Ausbeute auf weitere Analysierung verzichten mufste. Trotzdem ist wohl auch schon auf Grund obiger Analysenresultate bestimmt anzunehmen, dafs der Aethylenaether des m-Oxydiphenylamins vorlag, welchem mithin die Molecularformel



resp. die Constitutionsformel



entspricht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 139° Cels.

Der Aethylenaether ist, um sein Verhalten gegen verschiedene Reagenzien zu betrachten, nur in vielem heifsen Alkohol löslich, löslich ferner in Aether, Salzsäure und Eisessig, während er bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer durch diese Mittel gelöst wird. Schwer löslich, ja fast unlöslich ist er ferner in Ligroïn.

Aus seiner alkoholischen Salzsäurelösung fällt durch Eisenchlorid ein grüner flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit bräunt.

Verdünnte Schwefelsäure löst den Aether beim Erwärmen farblos auf, während die concentrierte Säure ihn erst gelblich, dann rötlich und schliefslich dunkelbraun färbt.

In Salpetersäure erwärmt, bildet der Körper eine rötliche Lösung, aus der sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser gelbbraune Kriställchen abscheiden, die in Aether löslich sind.

Durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure u. s. w., entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, genau wie durch Eisenchlorid.

Königswasser endlich löst den Aether beim Kochen mit hellgelber Farbe. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag ab, der in Aether löslich ist.

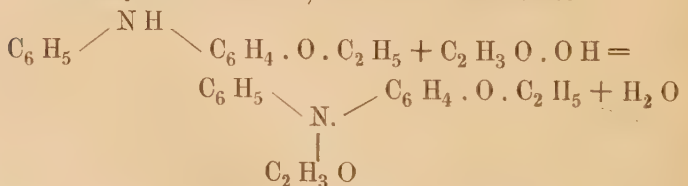
Alle Versuche, das salzsaure Salz oder andere Salze, wie z. B. das Platinsalz, Goldsalz etc., von diesem Aether darzustellen, verliefen erfolglos und scheinen diese Verbindungen nur in gelöstem Zustande existenzfähig zu sein, wenn sie nicht gar schon durch das Lösungswasser des betreffenden Edelmetallsalzes eine sofortige Zersetzung erleiden.

### Darstellung des acetylierten m-Oxydiphenylaminaethylaethers.

Da sich bekanntlich der Wasserstoff der Imidgruppe sekundärer Amine genau so wie die Wasserstoffe der Amidogruppe in den Aniliden unter Bildung von Säureaniliden ersetzen läfst, so versuchte ich, auch in den Aethylaether des m-Oxydiphenylamins die Acetylgruppe einzuschieben.

Zu diesem Zwecke wurde der Aether auf offener Flamme in einem Rundkolben ca. 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler gekocht. Es trat hierbei eine vollkommene Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde diese Lösung mit viel Wasser versetzt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigsäure umzuwandeln und alsdann durch Soda schwach alkalisch gemacht. Eine weifse kristalline Masse fiel dabei aus, welche, nochmals aus heifser Essigsäure umkrystallisiert, vollkommen rein war.

Das acetylierte Produkt, das nach der Formel

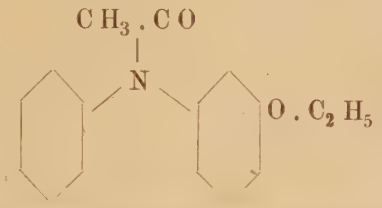


entstehen mufste, bildet farblose Nadeln, welche bei 91° Cels. schmelzen. Seine Analyse entspricht der obigen Formel.

0,3918 gr gaben 1,0816 gr $CO_2H$ und 0,23 gr $H_2O$.

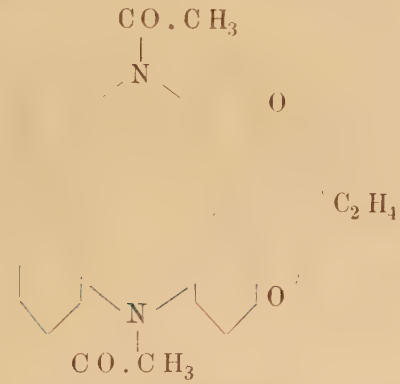
| Berechnet für $C_{16}H_{17}.O.N$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 75,294% | 75,288% |
| H = 6,66% | 6,52%. |

Der acetylierte Aether löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn und seine Constitutionsformel ist gemäfs der Darstellung



Er bildet farblose Nadeln, welche bei 90° bis 91° Cels. schmelzen.

**Aceto-m-Oxydiphenylaminaethylenaether.**



Auch die Darstellung dieses Körpers erfolgte, und zwar in der Weise, wie sie soeben bei dem vorigen Derivate genauer und eingehender beschrieben wurde.

Nach der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Aethylenaether des m-Oxydiphenylamins erhielt ich ebenfalls farblose Nadeln wie beim Aethylaether. Letztere schmelzen aber erst bei 157° Cels. und sind in Alkohol schwer löslich.

Auch ihre Analyse erwies die Acetylierung der Imidogruppe, indem sie folgende Resultate ergab.

0,1762 gr Substanz bei 100° getrocknet entsprachen 0,4863 gr $CO_2$ und 0,856 gr $H_2O$.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| C = 75 % | 75,22 % |
| H = 5,83 % | 5,4 %. |

**Tetrabrom-m-Oxydiphenylaminaethylaether.**

Löst man den Aethylaether des m-Oxydiphenylamins in absolutem Alkohol, säuert mit alkoholischer Salzsäure an und setzt unter Abkühlen[1]) und Schütteln tropfenweise Brom in stark verdünnter alkoholischer Lösung zu, bis letzteres Reagenz sich in geringem Überschufs befindet, so scheidet sich eine weifse kristallinische körnige Masse aus, welche meist schon nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus vielem heifsen Alkohol rein ist und dann einen Schmelzpunkt von 133° Cels. zeigt.

In kaltem Alkohol ist dieser bromierte Aether fast unlöslich, in heifsem Alkohol dagegen leichter löslich, desgleichen in Aether und Benzol, schwer löslich in Benzin.

Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. Aus 0,1 gr des Bromderivates erhielt ich 0,142 gr Ag. Br.

II. 0,1242 Bromderivates lieferten 0,1762 Ag. Br.

| Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{11}ONBr_4$ | I. | II. |
| Br. 60,49 % | 60,425 % | 60,28. |

Mithin müssen vier Bromatome bei der Bromierung des Aethers an Stelle von Wasserstoff in den Kern eingetreten sein und scheint eine weitere Bromierung auf diesem Wege nicht stattzufinden.

In welcher Weise diese vier Bromatome Verteilung gefunden haben, habe ich vorläufig nicht näher erforschen

[1]) Würde man nicht unter Kühlung oder mit concentrierten Bromlösungen arbeiten, so tritt eine starke Verharzung ein, welche ein Reinigen des vorliegenden Derivates ganz unmöglich macht.

können, doch vermute ich, dafs dieselben zu je 2 in den Benzolkernen verteilt sind, der vorliegende Körper mithin folgender Formel enspricht:

$$C_6H_3Br_2 \diagdown NH \diagup C_6H_2Br_2 . O . C_2H_5$$

**Tetrabrom-m-Oxydiphenylaminaethylaether.**

Es war nun nach den obigen Resultaten anzunehmen, dafs, sollte meine Vermutung mit der Verteilung der Bromatome auf die Benzolkerne Rechtfertigung erhalten, bei der Bromierung des Aethylenaethers, der ja vier Benzolreste vereinigte, acht Wasserstoffe — d. h. für jede Benzolgruppe zwei — durch Brom verdrängt werden.

Das Bromderivat dieses Aethers wurde nicht genau so dargestellt wie dasjenige des Aethylaethers, da ja, wie schon früher erwähnt, der Aethylenaether in Alkohol fast unlöslich ist. Doch gelangte ich bei ihm auf folgende Weise vortrefflich zum Ziele.

Der Aethylenaether wurde diesmal nicht in Alkohol, sondern in Chloroform gelöst, und zu dieser Lösung das Brom, welches man ebenfalls in Chloroform aufgenommen, zugesetzt, bis eine gelblich-braune Färbung entstand, und ein schwacher stechender Geruch den Überschufs von Brom ankündigte. Selbstverständlich geschah auch dieser Prozefs unter genügender Kühlung.

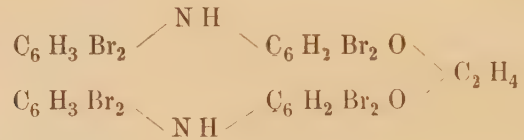
Der bromierte Aethylenaether, welcher aus der Lösung in Chloroform langsam auskristallisierte, ist sehr schwer, ja fast unlöslich in heifsem absoluten Alkohol, schwer löslich in Benzol, löslich hingegen in Chloroform und Ligroïn. Am besten kristallisiert man ihn daher aus heifsem Benzol, nachdem man den Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen hat, um das noch überschüssige Brom und die Verharzungsprodukte, welche sich in der Regel gebildet haben, zu entfernen.

Rein schmilzt der bromierte Aethylenaether bei 223° unter Zersetzung, indem Bromdämpfe entweichen.

Eine Brombestimmung ergab mit 0,1198 gr Substanz 0,1753 gr Ag Br.

| Berechnet für 8 Atome | Gefunden |
|---|---|
| Br 62,278% | 62,25%. |

Mithin hatten, wie ich angenommen, 8 Bromatome die entsprechende Zahl Wasserstoffaffinitäten in den Diphenylkernen des Aethers vertreten, so dafs dem neuerhaltenen Körper die Formel



zuzukommen scheint.

### m-Oxydiphenylnitrosaminaethylaether.

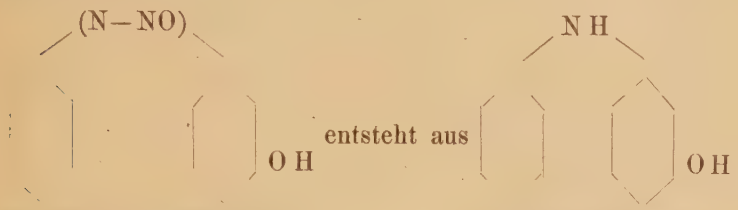
Als Derivate rein aromatischer sekundärer Amine mufsten die Aether des Oxydiphenylamins ferner im Stande sein, den Imidwasserstoff durch eine Nitrosogruppe zu ersetzen, da es ja hinreichend bekannt ist, dafs Nitrosamine stets bei der Einwirkung salpetriger Säure auf sekundäre Aminbasen entstehen.

Bei der Darstellung dieses Amins schlofs ich mich eng den Versuchen an, welche L. Kohler [1]) mit dem m-Oxydiphenylamin anstellte.

L. Kohler löst hierzu das Oxydiphenylamin in Alkohol, versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und läfst die molekularberechnete Menge salpetersaures Natron, in etwa 200 Teilen Wasser gelöst, unter sorgfältigem Kühlen langsam zufliefsen. Die frei werdende salpetrige Säure wirkt alsdann im statu nascendi auf das Amin ein, und es entstehen als Endprodukt nach mehrmaligem Umkristalli-

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. Bd. 21I, pag. 909.

sieren aus gewöhnlichem Alkohol feine gelbe Nadeln von m-Oxydiphenylnitrosamin, welche sehr schön die Liebermann'sche Reaktion wiedergeben und folgende Constitution aufweisen:

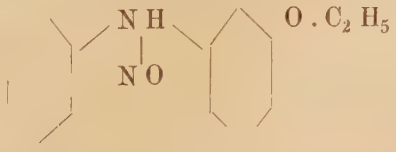



m-Oxydiphenylnitrosamin m-Oxydiphenylamin.

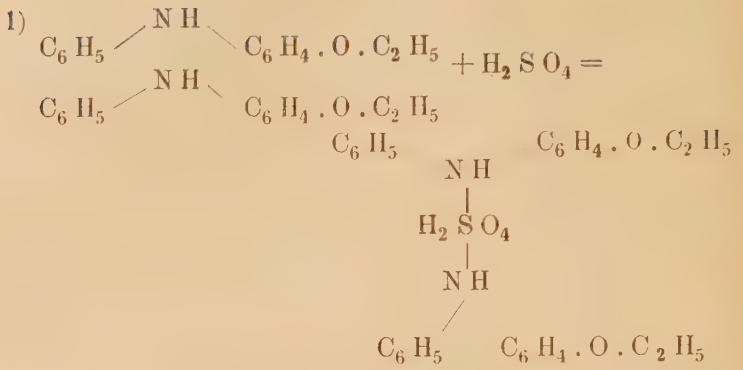
Analog obigem Verfahren löste ich 1 gr des Aethylaethers in Alkohol und fügte zu dieser Lösung 1,85 gr 20% Schwefelsäure. Das Gemisch wurde hierauf in eine Kältemischung von Eis und Salz gebracht und unter fortwährender Kühlung ca. 2,45 gr Natriumnitrit, in 200 gr Wasser gelöst, tropfenweise unter Schütteln zugesetzt. Die ursprünglich farblose Lösung wurde dabei gelb und schliefslich dunkel grün-gelb.

Nachdem die ganze Menge des Nitrites zugeführt war, blieb diese grünlich-gelbe Lösung noch 6 Stunden stehen und wurde alsdann in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether färbte sich bräunlich-gelb. Die aetherische Extraction wurde von der wässerigen Schicht getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und dann filtriert. Als ich den Aether abdestillierte, hinterblieb im Destillationskolben ein grünes Öl, welches die Liebermann'sche Reaktion ebenfalls als ein Nitrosamin kennzeichnete.

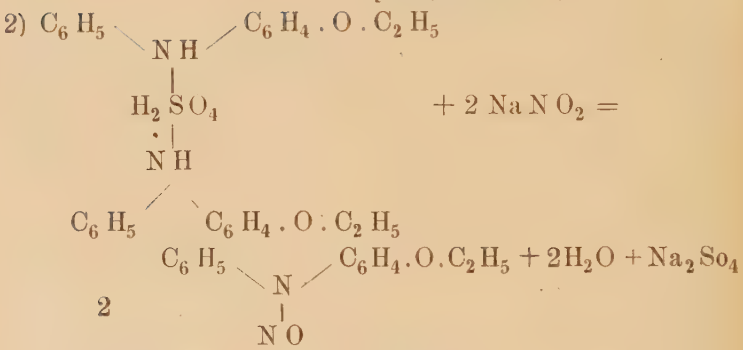
Es mufs daher dem neu gewonnenen Körper ohne Zweifel folgende Constitutionsformel znkommen:




und seine Bildung erfolgte nach den Gleichungen:



Schwefelsaures Salz des m-Oxydiphenylaminaethylaethers.



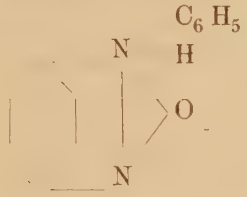
Die Reaction verlief vollkommen quantitativ.

**p. Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethylaether.**

Die Nitrosamine erleiden bekanntlich durch alkoholische Salzsäure eine Wanderung der Nitrosogruppe in den Kern, wie schon O. Fischer und Hepp[1]) näher in ihren Abhandlungen zur Kenntnis der Nitrosamine berichtet haben. Beide Herren erzielten leicht durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure wie auch durch alkoholische Bromwasserstoffsäure die Umlagerung der Nitrosamine, während concentrierte Schwefelsäure und Alkohol niemals eine glatte Umwandlung hervorbrachten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XIX, pag. 2991 u. Bd. XX, pag. 1247.

Aus diesem Grunde schloſs sich Kohler den Vorschlägen von Fischer und Hepp bei seinen Versuchen an und führte das m-Oxydiphenylamin in die p-Nitrosooxydiphenylaminverbindung durch alkoholische Salzsäure über, wodurch er ein Produkt von folgender Constitution [1]) erhielt




Der Körper muſste diese Constitution besitzen, da er bei anhaltendem Kochen Anilin abspaltete und ferner auch die Betrachtungen, welche O. Fischer und E. Hepp über die Constitution der Nitrosoderivate in den Berichten niedergelegt haben, vollkommen für eine derartige Lagerung der Atome sprachen.

Um nun auch die p-Nitrosoverbindung des Aethylaethers vom m-Oxydiphenylamin zu erhalten, löste ich 10 gr der als grünes Öl erhaltenen Nitrosoverbindung genau nach den Vorschriften von Fischer, Hepp und Kohler in 75 gr Aether und 25 gr Alkohol und setzte alsdann 15 gr alkoholische Salzsäure unter Kühlen hinzu. Die grüne Aether-Alkohollösung wurde hierdurch rötlich-braun gefärbt. Das Gefäſs mit dem Gesamtgemisch wurde einen vollen Tag sich selbst überlassen, und war nach dieser Zeit ein bräunlich-roter Körper ausgefallen, welcher von der aetherhaltigen Lösung abfiltriert, abgesaugt und noch mehrmals durch Aether ausgewaschen wurde. Dieses Reaktionsprodukt löst sich wohl in Wasser, scheint aber dabei schon eine Zersetzung zu erleiden und zwar unter Abscheidung der Base, deren salzsaures Salz es vorstellt. Mit etwas Sodalösung versetzt, schied sich ein grünlicher, blättrig krystallinischer Körper aus dem salzsauren Salze ab, welches in vielem

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXI, pag. 908 a.

kalten, durch Salzsäure schwach angesäuerten Wasser gelöst war.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus einem Gemenge von heifsem Benzol und Ligroïn wurde der letztere Körper rein erhalten und stellte schön blau bis grün gefärbte Blättchen dar. In gepulvertem Zustande ist die Base rotbraun.

Als günstige Lösungsmittel sind Alkohol, Benzol, Aceton, Ammoniak und Natronlauge zu erwähnen. Weniger leicht löslich ist die Base in Aether und fast unlöslich ist sie in Ligroïn oder Sodalösung. [1])

Gereinigt schmilzt die Base bei 132° Cels. In Schwefelsäure löst sie sich mit schöner roter Farbe.

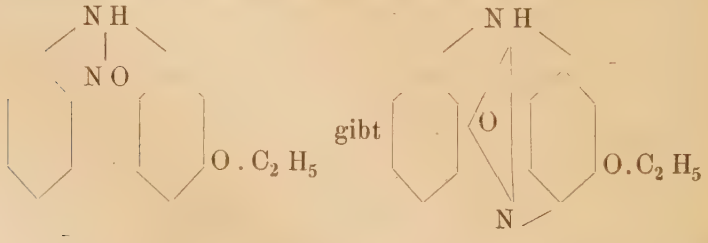
Verbrennung und Stickstoffbestimmung gaben folgende Resultate:

I. 0,2105 gr der getrockneten Substanz lieferten 0,5369 gr $C O_2$ und 0,11 gr $H_2 O$.

II. 0,1725 gr Substanz gaben bei 766 mm und 17° Cels. 17 ccm Stickstoff.

| Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|
| $C_{14} H_{14} N_2 O_2$ | I. | II. |
| C = 69,421 % | 69,53 | — |
| H = 5,785 % | 5,805 | — |
| N = 11,57 % | — | 11,53. |

Nach obigem Analysenbefunde glaube ich wohl annehmen zu dürfen, in der That zu dem p-Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethylaether gelangt zu sein, welcher mithin die untenstehende Constitutionsformel besitzen mufs.




[1]) Man kann daher die Base ziemlich rein erhalten, wenn man ihr salzsaures Salz in verdünnter Natronlauge löst und durch Einleiten von Kohlensäure das p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin ausfällt.

**p-Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethylenaether.**

Bei dem Aethylenaether des m-Oxydiphenylamins versuchte ich, unter Umgehung des eigentlichen Nitrosamins, direkt zu dem Umlagerungsprodukt, d. h. dem p-Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethylenaether zu gelangen.

Ich verfuhr daher etwas anders, als wie bei dem Aethylaether in vorigem erörtert wurde und löste ein gr des Aethylenaethers in alkoholischer Salzsäure, fügte dann unter beständiger Kühlung 0,63 gr Natriumnitrit in ziemlich concentrierter wässeriger Lösung tropfenweise hinzu. Eine Braunfärbung der ursprünglich klaren farblosen Lösung zeigte mir den Eintritt der Reaktion an. Das Gemisch blieb etwa 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen. Hierauf wurde der Alkohol abgedampft und die Base durch Sodalösung gefällt. Es wurde so eine braune körnige Masse abgeschieden, welche, in Benzol gelöst, nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels in rotgefärbten Kriställchen sich abschied.

Löslich ist der so erhaltene Körper in heifsem Benzol, Aether, Alkohol, namentlich in Ammoniak und Natronlauge, fast unlöslich in Ligroïn.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 169° bis 170° Cels., bei welcher Temperatur jedoch zugleich heftige Zersetzung erfolgt.

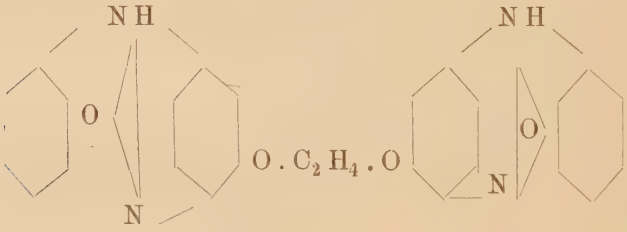
Leider entstehen bei der eben beschriebenen Darstellungsweise des p-Nitrosamins viele Verharzungsprodukte. Aus diesem Grunde löste ich, einer anderen Methode folgend, den Aethylenaether in gewöhnlichem wasserfreien Aether, setzte etwas absoluten Alkohol und hierauf Amylnitrit zu. Nach einer gründlichen Vermischung des Gemenges liefs ich dann verdünnte alkoholische Salzsäure tropfenweise unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion zufliefsen, wobei Erwärmung eintrat, welche durch sorgfältiges Kühlen möglichst vermieden werden mufste. Die Mischung bräunt sich auf Zusatz der Salzsäure sofort und nimmt mit der Zeit eine vollkommen rotbraune Färbung an. Auf Zusatz von Aether fällt ein rotbraunes feinkörniges Pulver aus, welches ohne Zweifel das salzsaure Salz des p-Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethyl-

aethers vorstellt. Dieses Pulver wurde auf ein Filter gebracht, der Aether abgesaugt und der Rückstand mehrmals mit Aether-Alkohol nachgewaschen, um das noch vorhandene überschüssige Amylnitrit und die alkoholische Salzsäure zu entfernen.

Das rotbraune Kristallmehl, welches auf dem Filter zurückblieb, wurde bei 100° Cels. getrocknet und mit Wasser versetzt, um es zu lösen; denn ich mufste annehmen, dafs es das salzsaure Salz des p-Nitrosamins war. Trotz Kochens in dem Wasser blieb es jedoch fast ungelöst und mufste daher angenommen werden, dafs das salzsaure Salz ungemein unbeständig ist und leicht in die zugehörige Base übergeht.

Ich versetzte daher den Körper mit Sodalösung, filtrierte ihn nochmals über der Saugpumpe ab, trocknete ihn wiederum bei 100° Cels. und erhielt nunmehr ein grünlich-braunes Pulver, welches schwer löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Aether, Ammoniak und Kalilauge war, mithin vollkommen der oben erhaltenen Base entsprach, umsomehr, da der Schmelz- und zugleich Zersetzungspunkt wiederum bei 169° Cels. lag.

Auch diesmal war die wirkliche Ausbeute eine derartig geringe, dafs ich von einer Analysierung absehen mufste, trotzdem ist nach allem anzunehmen, dafs der p-Nitroso-m-Oxydiphenylaminaethylenaether vorlag, dessen Constitutionsformel folgende Bildung zeigen mufs:




**m-Oxydiphenylmethylaminaethylaether.**

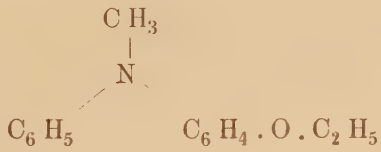
Auch dieses tertiär gemischte Amin versuchte ich zu erhalten und erhitzte zu diesem Zwecke den Aethylaether mit Methyljodrid und Holzgeist im eingeschlossenen Rohre 5 Stunden auf etwa 100° bis 120° Cels.

Nach dem Abkühlen war in dem Rohre nur ein verhältnismäfsig geringer Druck vorhanden. Die bräunlich gefärbte Flüssigkeit, enthaltend das Reaktionsprodukt in methylalkoholischer Lösung, dampfte ich ein, um den Holzgeist und das überschüssige Jodmethyl zu verjagen. Zum Schlusse bleibt ein eigentümlich riechendes, grün-gelblich gefärbtes Öl zurück, welches sich in Aether löst.

Ein salzsaures Salz scheint aus dieser Verbindung nicht mehr zu erhalten zu sein.

Da auch hier mein Material versiegte und mir für eine Verbrennung oder Analyse des Stickstoffgehaltes nichts mehr übrig blieb, so begnügte ich mich mit einigen Reaktionen. Mit Benzotrichlorid und Chlorzink gibt dieser Körper eine schöne malachitgrüne Schmelze. Mit Pikrinsäure gekocht, färbt die alkoholische Lösung sich braun und scheidet beim Erkalten gelbgefärbte Kriställchen aus.

Höchst wahrscheinlich ist bei dem obigen Reaktionsprozesse der noch freie Imidwasserstoff durch die Methylgruppe verdrängt worden, so dafs ein Körper von der Formel



entstanden ist.

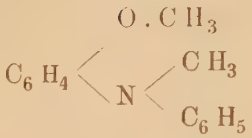
Letzteres glaube ich umsomehr als richtig annehmen zu dürfen, da Philip und Calm[1]) durch Erhitzen von 2 Molekülen Jodmethyl und 2 Molekülen Aetzkali unter Zusatz von etwas Holzgeist mit 1 Molekül Paraoxydiphenylamin[2]) in eingeschlossenem Rohre ein schwach gelblich

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVII, pag. 2433.

[2]) Diesen Körper stellten obige Herren aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Chlorcalciumanilin bei 250° Cels. bis 260° Cels. dar. Näheres vide Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XVI, pag. 2799.

gefärbtes Öl erhielten, dessen Analyse es als Dimethyl-paraoxydiphenylamin



kennzeichnete. Auch dieses ist, wie der durch mich erhaltene Körper, eine tertiäre Base und liefert mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen grünen Farbstoff.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sei noch bemerkt, dafs schon 1890 durch Herrn Dr. Kolb in demselben Universitätslaboratorium, aus welchem diese Arbeit hervorging, Forschungen über den Methylaether des m-Oxydiphenylamins angestellt wurden, welche, wie ich erfahren habe, günstige Resultate erzielten. Leider ist dies nicht bei dem Aethylaether und noch weniger bei dem Aethylenaether desselben Amins der Fall. Hier bilden sich häufig harzige Nebenprodukte, welche auf die unangenehmste Weise die Darstellung der Aether selbst schon beeinflussen und bei den Derivaten der Aether scheint die hohe Zahl an Kohlenstoffaffinitäten eine leichte Zersetzbarkeit hervorzurufen.

Erwähnen will ich hier nur, dafs alle Versuche, die Aether zu benzoylieren, vollkommen scheiterten, denn stets erhielt ich den unveränderten wenn nicht gar verharzten Aether zurück.

## Berichtigung von Druckfehlern.

Seite 5, vorletzte Zeile der 1. Fufsnote, lies: indem anstatt in dem.
„ 6, vorletzte Zeile, lies: Oxydiphenylamin in anstatt Oxydiphenylaminin.
„ 9, Fufsnote Zeile 2, lies: Hobein anstatt Hobens.
„ 27 mufs die Überschrift heifsen: Tetrabrom-m-Oxydiphenylaminaethylenaether.
„ 34, letzter Absatz, Zeile 1, lies: tertiäre anstatt tertiär; Zeile 3: Methyljodid anstatt Methyljodrid.
„ 35, Zeile 6, lies: blieb anstatt bleibt.